

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-249398

(43) 公開日 平成10年(1998) 9月22日

| | | | |
|---------------------------|-------|---------------|---------|
| (51) Int.Cl. ⁸ | 識別記号 | F I | |
| C 0 2 F 11/14 | Z A B | C 0 2 F 11/14 | Z A B D |
| B 0 1 D 21/01 | 1 0 7 | B 0 1 D 21/01 | 1 0 7 A |
| | | | 1 0 7 Z |

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平9-60577

(22) 出願日 平成9年(1997) 3月14日

(71) 出願人 000004628

株式会社日本触媒

大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

(72) 発明者 小畑 充孝

神奈川県川崎市川崎区千鳥町14-1 株式会社日本触媒内

(54) 【発明の名称】 汚泥の脱水方法

(57) 【要約】

【課題】 汚泥の脱水方法において、脱水後のケーキの含水率を大幅に低減することを課題とする。

【解決手段】 汚泥二段脱水法において、ポリアミジン系高分子凝集剤を用いることを特徴とする汚泥の脱水方法である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 汚泥二段脱水法において、ポリアミジン系高分子凝集剤を用いることを特徴とする汚泥の脱水方法。

【請求項2】 汚泥に第1高分子凝集剤を添加、重力脱水後、次に第2高分子凝集剤を添加、機械脱水する二段脱水法において、第1高分子凝集剤および第2高分子凝集剤の少なくとも一方にポリアミジン系高分子凝集剤を用いることを特徴とする汚泥の脱水方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は各種産業排水、および下水、し尿処理等で生じた無機性および有機性の汚泥の効率的な脱水方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】下水やし尿処理場、有機質産業廃水等から生じる汚泥は複雑な構造を有する多数の有機物および無機物の集合体であり、粒子サイズが小さくかつ水との親和性も強いため、予備処理を行うことなく直接汚過や遠心分離等の脱水処理にかけても水を効率よく分離することは難しい。そのため通常は、脱水剤（以下、凝集剤ということもある）の添加等により汚泥の脱水特性を高めてから脱水処理を行う方法が採用されている。

【0003】その中で一般的に高分子量のカチオン性高分子凝集剤が広く用いられている。例えば、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート³の3級塩、または4級アンモニウム塩のホモポリマーまたはアクリルアミド等とのコポリマーが挙げられる。しかしながら、近年、下水道の整備等により、汚泥発生量が増加し、汚泥中の有機物量の増加、腐敗等の汚泥性状の悪化が進行している。そのために、現在主として使用されている上記のようなカチオン性高分子凝集剤には以下のような問題があり、処理方法の改善が求められている。

【0004】すなわち（1）ケーキの含水率が低下せず、その結果、埋立処分の場合にはケーキの運搬費用が高み、焼却処分の場合には焼却炉のトラブルを起こしやすく、焼却のための燃料費が高む。（2）凝集フロックは大きいが強度が弱いために、重力汚過性が悪く汚泥の処理量が上がらず、汚泥のSSが分離液にリークし、汚布からのケーキの剥離性が悪く脱水機の運転トラブルを起こしやすい。（3）汚泥の脱水処理が安定しない。これらの問題を解決するため、特開平5-192513号公報にはポリアミジン系カチオン性凝集剤が提案されているが、ケーキ含水率は従来より低下するものの、凝集力が弱い、汚泥の処理量が上がらず、脱水処理が安定しないという欠点を有し、改善が望まれている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】一般に、高分子凝集剤を用いて汚泥脱水するには、汚泥の活性点に作用して汚泥を疎水化（易脱水化）させる効果と、汚泥粒子との間

で架橋して粗大フロックを形成し重力脱水を容易にする効果が必要とされているが、有機物の含有率が高い汚泥や消化汚泥のごとく難脱水性の汚泥では、高分子凝集剤に期待されるこれらの効果が十分に発揮されないことも多い。また前述のアミジン系高分子凝集剤でも含水率低下効果がそれほど大きくなく、剤の種類に関係なく、一液処理では脱水性の改善におのずと限界がある。

【0006】本発明は、二種以上の剤の組合せにより、ケーキ含水率を大幅に低減できる汚泥の脱水方法を提供することを目的とするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記問題を解決するために、本発明の汚泥の脱水方法は、汚泥に第1高分子凝集剤を添加後、次に第2高分子凝集剤を添加、機械脱水する二段脱水法において、第1高分子凝集剤および第2高分子凝集剤の少なくとも一方にポリアミジン系高分子凝集剤を用いることを特徴とする。なお第1高分子凝集剤添加後の脱水の有無についての制約は特になし。

【0008】

【発明の実施形態】本発明においてポリアミジン系高分子凝集剤は、カチオン性または両性のいずれでも良い。

【0009】本発明において、ポリアミジン単位は

（1）（メタ）アクリロニトリル（2）N-ビニルカルボン酸アミド、N-イソプロペニルカルボン酸アミド、N-ビニルカルボン酸イミドまたはN-イソプロペニルカルボン酸イミドを共重合し、得られたコポリマーを加水分解及びアミジン化することにより得られる。また両性高分子凝集剤にするときは上記（1）（2）の他に（メタ）アクリル酸を導入することに得られる。

【0010】本発明に用いる他の共重合可能なモノマーとしては、適当なモノマー反応性比を有するものであれば制限なく使用することができ、例えば、（メタ）アクリルアミド、スチレン、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、酢酸ビニル、N-ビニルピロリドン等のノニオン性単量体、ビニルスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、スチレンスルホン酸等のスルホン基を有する単量体またはそのアルカリ金属塩等のアニオン性単量体、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド等の3級塩若しくは4級アンモニウム塩等のカチオン性単量体を挙げることができる。なおノニオン性単量体はポリアミジン系高分子凝集剤の分子量やイオン当量の調節等を主たる目的として使用されるものである。

【0011】本発明において、重合方法には特に制限はなく、使用するモノマーおよび生成するポリマーの溶解性等に応じて、溶液重合、懸濁重合、乳化重合等を選択することができる。例えば、使用するモノマーも生成するポリマーも水溶性であれば、水溶液重合が可能であり、モノマーを水に溶解し、不活性ガスをバブリング

し、所定温度まで昇温した後、水溶性重合開始剤を添加することによってポリマーを得ることができる。水溶液重合により得られたポリマーは、そのまままたは単離した後、加水分解およびアミジン化反応に供することができる。また、使用するモノマーの水への溶解度が小さいときは、懸濁重合、乳化重合等を用いることができる。乳化重合においては、水中にモノマー、乳化剤、水溶性の重合開始剤等を加え、不活性ガス雰囲気中で攪拌下に加熱することによりポリマーを得ることができる。重合開始剤としては、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩等、一般的な開始剤を用いることができるが、アゾ系化合物が特に好ましい。

【0012】本発明において、上記のポリマーの水溶液を酸またはアルカリの存在下に加熱することにより、ポリマー中の酸アミド単位または酸イミド単位を加水分解してアミン単位とし、その後アミン単位とニトリル単位間でアミジン化することにより、ポリアミジン系高分子凝集剤が得られる。

【0013】本発明のポリアミジン系高分子凝集剤は、高分子量であることが好ましく光散乱法での重量平均分子量が100万以上必要とする。またポリアミジン系高分子凝集剤のカチオン当量値(Cv)が3.0~10.0 meq/g、アニオン当量値(Av)が0~6.0 meq/gの時、凝集剤としての効果が発揮しやすくなる。カチオン当量値(Cv)が3.0 meq/g未満では、吸着基の数が少なすぎることによる凝集力不足によって満足な脱水性能が得られがたい。またアニオン当量値(Av)が6.0 meq/gを越えるものでは、水への溶解性が低下して凝集作用が有効に発揮され難くなるので好ましくない。

【0014】本発明のアミジン系高分子凝集剤は水溶液でも粉末でも使用可能であり、ポリマーの形態を制約されるものではない。

【0015】本発明での対象となる汚泥は、特に制限はなく、下水、し尿、一般産業排水処理で生じる有機性汚泥等に対し、好適に使用することができる。本発明においての剤の組合せはアミジン系高分子凝集剤とアミジン系高分子凝集剤、他のカチオン性ポリマー、アニオン性ポリマー、両性ポリマー等と併用することができる。

【0016】併用の仕方については溶解の際にブレンドし、あるいは各々を別々に汚泥に添加して脱水に用いることができるが、各々を別々に汚泥に添加して脱水に用いる方が特に好ましい。また二種以上のポリマーを併用するとき、相異なる分子量を持つポリマーで組合せることが好ましく、アミジン系高分子凝集剤の分子量は100~800万であることが好ましい。

【0017】また本発明において、無機多価電解質と併用することができ、さらに必要に応じて、スルファミン酸等の酸性物質を添加することができる。併用する無機

多価電解質としてはカルシウム塩、マグネシウム塩、鉄塩、アルミニウム塩、具体的には、例えば、硫酸バンド、ポリ塩化アルミニウム、塩化第二鉄、硫酸第一鉄、ポリ硫酸鉄等を挙げることができる。無機多価電解質の使用方法は第1高分子凝集剤と同時に汚泥に添加してもよいし、別々に添加しても構わないが、好ましくは無機多価電解質を第1高分子凝集剤の添加に先だって添加した方がより効果的である。なお無機多価電解質の添加量は処理コスト、含水率低下効果のバランスを考慮して、汚泥の固形物(TS)に対し0.5~10重量%の範囲から選択するのがよい。

【0018】本発明での脱水方法における、汚泥の脱水に用いる脱水機には特に制限はなく、通常の汚泥処理に使用される機器を使用することができる。このような脱水機としては、例えば、ベルトプレス脱水機、遠心脱水機、フィルタープレス脱水機、スクリューププレス脱水機、真空脱水機等を挙げることができる。

【0019】汚泥に第1高分子凝集剤を添加、重力脱水後、次に第2高分子凝集剤を添加、機械脱水する二段添加法において、重力脱水可能な濃縮装置としては、例えば、スクリーン装置、真空濾過機、遠心分離機あるいはベルトプレス型脱水機等の如く、基本的に汚泥中固形物の重力を利用して固液分離を行う方式を採用すべきである。しかし機械的に圧力を加える機器ではコスト的に不利であり、しかも汚泥を通常の機械脱水機で脱水すると、生成したフロック汚泥への第2高分子凝集剤の混合が困難となり、該第2高分子凝集剤を用いることによってもたらされる優れた脱水性向上効果も有効に活用できなくなるので、本発明では、上記フロック汚泥の濃縮に固液分離法を採用する。

【0020】重力による固液分離装置としては、スクリーン装置の他、ロータリードラムスクリーンあるいは回転円筒造粒脱水装置があり、いずれの装置を用いて構わない。なお機械脱水機として、ベルトプレス型脱水機を使用する場合、この脱水機には大抵の場合、重力による固液分離部が配備されているので、別途固液分離装置を設ける必要がないという利点を享受できる。

【0021】上記二段添加法で用いられる機械脱水機の種類にも格別の制限はなく、例えばベルトプレス脱水機、遠心脱水機、フィルタープレス脱水機、スクリューププレス脱水機、真空脱水機等を使用できるが、中でもベルトプレス脱水機は、前述の如く重力による固液分離区間が装置内に配備されているので、本発明の実施に特に適した機械脱水機として推奨される。但し本発明においては、複合の剤を用いて汚泥処理する際に、汚泥処理方法に関係なく、少なくとも1つのポリアミジン系高分子凝集剤を用いれば、汚泥の脱水性が根本的に改善されるので、上記以外の機械脱水機であっても勿論支障なく適用することが可能である。

【0022】ポリアミジン系高分子凝集剤及び他の高分

干凝集剤の添加量は汚泥の種類や各凝集剤の組成によって変動するので、一律に決めることはできないが、一般的には汚泥の固形分(TS)に対して0.05重量%以上であれば十分である。上記二段添加法を用いる場合においては、第1高分子凝集剤は一液凝集法で採用する場合の適正添加量を超えて添加する必要はなく、処理コストの増大と含水率低下量のバランスから好ましくは0.2~2%程度の範囲で添加される。一方、第2凝集剤の添加量は多ければ多いほど効果的であるが、処理コストの増大と含水率低下量のバランスから、好ましくは0.4~1%の添加量が採用される。

【0023】本発明において被処理対象となる汚泥は、高BOD廃水を生物処理等したときに生成する汚泥をいい、その例としては、下水・し尿処理場で発生する汚泥；食品工場、畜産場、化学工場等から発生する汚水・廃水の活性汚泥法処理により生成する余剰汚泥や初沈汚泥；それらを混合した混合生汚泥；汚水・廃水の嫌気性消化により生成する消化汚泥等、を包含する上位概念の汚泥を意味しており、それらの中でも、難脱水性汚泥に対しては本発明の効果が極めて有効に発揮される。

【0024】本発明によって汚泥の脱水性が改善される理由は必ずしも明確にされているわけではないが、汚泥処理方法に関わらず、アミジン基のアミンは吸着力が強

いために、スラッジ形成時のフロック形成能力が良好であり、また脱水ケーキ形成時の剥離性が良好であるために脱水ケーキの脱水性が向上したものと考えている。

【0025】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はもとより下記実施例によって制限を受けるものではなく、前・後記の趣旨に適合し得る範囲で適当に変更を加えて実施することも勿論可能であり、それらは全て本発明の技術的範囲に含まれる。

【0026】〔ポリアミジンおよびその他のカチオン性または両性高分子凝集剤の合成例〕既知の方法で、ポリN-ビニルホルムアミド(PNVF)とアクリロニトリル(AN)を共重合、加水分解することによりポリアミジンを得た。またジメチルアミノエチルメタクリレート4級化物(4DAM)、ジメチルアミノエチルアクリレート4級化物(4DAA)、ジメチルアミノエチルメタクリレート(3DAM)、アクリルアミド(AAm)およびアクリル酸(AA)を既知の方法で重合または共重合させることにより得た。得られた高分子凝集剤の組成、Cv値、Av値、分子量を表1に示した。

【0027】

【表1】

| 記号 | 組成 | カチオン/アニオン当量値 | | 分子量 |
|------|--------------------------|--------------|-----------|------|
| | | Cv(meq/g) | Av(meq/g) | |
| AM-1 | アミジン=100 | 6.1 | 2.9 | 300万 |
| C-1 | 4DAM=100 | 4.7 | 0 | 350万 |
| C-2 | 4DAA/AAm=70/30 | 3.6 | 0 | 550万 |
| R-1 | 3DAM/AAm/AA =40/50/10 | 2.5 | 1.4 | 300万 |

【0028】表1において、

4DAM:ジメチルアミノエチルメタクリレート4級化物

4DAA:ジメチルアミノエチルアクリレート4級化物

3DAM:ジメチルアミノエチルメタクリレート3級塩

組成は各々モノマーの重量%、カチオン当量値はpH3での値

アミジンは三菱化学品を使用

実施例1、1a、1b、1c、1d

都市下水処理場から発生した消化汚泥A(pH:7.0, TS:2.1%, M-アルカリ度:3500ppm)を、ベルトプレス型脱水機を用いて脱水処理した。

【0029】アミジン系高分子凝集剤(AM-1)およびその他の高分子凝集剤(C-1)は0.2重量%水溶液として使用した。また、これら各凝集剤の添加量は、いずれも汚泥のTSに対する重量%として示した。

【0030】アミジン系高分子凝集剤（AM-1）を、上記消化汚泥のTS当たり0.8重量%添加混合して粗大フロック状汚泥を形成させ、ベルトプレス型脱水機の重力脱水部で重力により固液分離した後、得られた濃縮汚泥にアミジン系高分子凝集剤（AM-1）をTS当たり0.7重量%添加混合し、ベルトによって機械的に圧搾脱水を行った。得られた機械脱水ケーキの含水率は74%であり、ベルトからの脱水ケーキの剥離性は良好であった（実施例1）。

【0031】また第1高分子凝集剤としてアミジン系高分子凝集剤（AM-1）を添加混合する前に、消化汚泥に無機多価電解質としてポリ硫酸鉄を汚泥のTS当たり3重量%添加した以外は上記と全く同様にして実験を行ったところ、最終的に機械的圧搾脱水を行って得た機械脱水ケーキの含水率は73%で、実施例1よりも更に含水率は低くなっており、ベルトからの脱水ケーキの剥離性は良好であった（実施例1a）。

【0032】またアミジン系高分子凝集剤（AM-1）を、上記消化汚泥のTS当たり0.8重量%添加混合後、実施例1の様な固液分離を行わずにアミジン系高分子凝集剤（AM-1）をTS当たり0.7重量%添加混合し、ベルトによって機械的に圧搾脱水を行った。得られた機械脱水ケーキの含水率は77.4%であり、ベル

トからの脱水ケーキの剥離性は良好であった（実施例1b）。

【0033】またカチオン性高分子凝集剤（C-1）を上記消化汚泥のTS当たり0.6重量%添加混合後、実施例1の様な固液分離を行わずにアミジン系高分子凝集剤（AM-1）をTS当たり0.7重量%添加混合し、ベルトによって機械的に圧搾脱水を行った。得られた機械脱水ケーキの含水率は77.7%であり、ベルトからの脱水ケーキの剥離性は良好であった（実施例1c）。

【0034】比較例1a、1b

比較例として、ポリアミジン系凝集剤を使わずに、第1凝集剤、第2凝集剤共にカチオン性高分子凝集剤（C-1、C-2）を使用した系で検討を行った。第1凝集剤添加後の固液分離を行った場合（比較例1a）、固液分離を行わない場合（比較例1b）について、それぞれ同様の実験を行った。

【0035】結果は表2に示す通りである。本発明に従って、汚泥二段脱水法において、ポリアミジン系高分子凝集剤を用いた時のケーキ含水率は、比較例1a～1bに比べて低く、かつ汚泥処理能力も高いことがわかる。

【0036】

【表2】

| | 第1 凝集剤 | 第2 凝集剤 | 二段 | ケーキ 含水率 | 処理量 DSkg/m・hr | 剥離性 |
|-------|-----------------------|------------|----|------------|------------------|-----|
| 実施例1 | AM-1(0.8%) | AM-1(0.7%) | 有り | 74.0% | 100 | 良好 |
| 実施例1a | AM-1(0.8%) ポリ鉄(3%) | AM-1(0.7%) | 有り | 73.0% | 100 | 良好 |
| 実施例1b | AM-1(0.8%) | AM-1(0.7%) | — | 77.4% | 90 | 良好 |
| 実施例1c | C-1(0.6%) | AM-1(0.7%) | — | 77.7% | 85 | 良好 |
| 比較例1a | C-1(0.8%) | C-2(0.8%) | 有り | 79.6% | 80 | 不良 |
| 比較例1b | C-1(0.8%) | C-2(0.8%) | — | 82.4% | 70 | 不良 |

【0037】

【発明の効果】本発明は以上の様に構成されており、汚泥二段脱水法においてポリアミジン系高分子凝集剤を使用することにより、難脱水性汚泥を始めとする様々な汚

泥に対して卓越した凝集作用を発揮することができ、それにより脱水ケーキの脱水効率を著しく高めると共に、汚泥処理効率の向上にも寄与することができる。